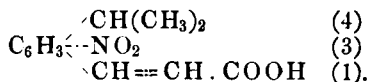


94. Oskar Widman: Ueber die Metanitrocumenylacrylsäure und ihre Derivate.

(Eingegangen am 22. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zum Vergleich mit den in dem letzten Hefte beschriebenen Orthoderivaten der Cumenylacrylsäure habe ich die entsprechenden Verbindungen der Metareihe dargestellt, welche nachstehend beschrieben werden sollen.

Metanitrocumenylacrylsäure,



4 Theile reines Metanitrocuminol, durch Nitrirung des Cuminols mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure erhalten, erhitzt man während 4 Stunden auf 170 bis 175° in zugeschmolzenen Glasröhren mit 5 Theilen Essigsäureanhydrid und 3 Theilen wasserfreiem Natriumacetat. Der Rohrinhalt stellt in der Wärme ein dunkelrothes Oel dar, das beim Erkalten in gelben, concentrischen Krystallaggregaten erstarrt. Er wurde mit Wasser und Alkohol übergossen und die Mischung wiederholt nach jedesmaligem Zusatze von Alkohol verdampft. Darauf übersättigt man mit verdünnter Kalilauge, zieht das ungelöst bleibende Oel mit Aether aus, erwärmt zum Entfernen des gelösten Aethers, filtrirt und füllt mit Salzsäure. Die rohe Säure wird durch Krystallisation aus kochendem Benzol leicht gereinigt. Ausser der Metanitrocumenylacrylsäure habe ich keine andere Säure in dem Reactionsproducte beobachten können.

Die Verbindung krystallisirt aus Benzol in schönen, durchsichtigen, länglichen, schiefwinkligen Tafeln, die bei 141° schmelzen. In Alkohol und Aether ist sie äusserst leicht löslich. Von warmem Benzol wird sie auch leicht aufgenommen, scheidet sich aber daraus beim Erkalten grösstentheils ab.

	Gefunden	Berechnet
C	61.28	61.28 pCt
H	5.66	5.53 >

Die Salze sind meistens in Wasser sehr schwer löslich, so auch das Natriumsalz. Setzt man Natronlauge zu einer Lösung des Kaliumsalzes, so wird Natriumsalz niedergeschlagen.

Die folgenden Salze sind von Hrn. Edward Åberg untersucht. Für werthvolle Beihülfe, die er mir bei der Darstellung einer grösseren Menge *m*-Nitrocumenylacrylsäure geleistet hat, sage ich ihm ausserdem meinen besten Dank.

Das Kaliumsalz, $C_{12}H_{12}NO_4 \cdot K$. Die reine Säure wurde in der berechneten Menge Kalilauge gelöst und die Lösung im Wasserbade stark concentrirt, mit Alkohol gemischt, von abgeschiedenem Kaliumcarbonat abfiltrirt, zum Entfernen des Alkohols wieder verdampft und der Rückstand wieder gelöst. Obwohl die Lösung zu Syrupsconsistenz abgedampft wurde, erstarrte sie doch erst nach mehreren Tagen und zwar zu einer zähen, strahligh krystallinischen Masse. Zuzolge der Zähigkeit der Substanz konnte sie nicht ausgepresst werden. Die Analyse ist deshalb mit einer bei 100^0 getrockneten Probe angestellt.

	Gefunden	Berechnet
K	14.40	14.28 pCt.

Das Natriumsalz, $C_{12}H_{12}NO_4 \cdot Na + 3H_2O$, in gleicher Weise dargestellt, krystallisirt aus einer warmen Lösung in platten, schief abgeschnittenen, in kaltem Wasser schwer löslichen Nadeln.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{12}NO_4Na + 3H_2O$
H ₂ O	17.37	17.36 pCt.
		für $C_{12}H_{12}NO_4Na$
Na	8.77	8.95 pCt.

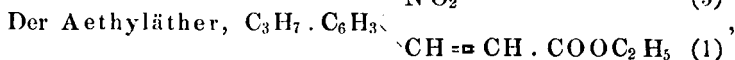
Das Baryumsalz, $2[C_{12}H_{12}NO_4]_2Ba + 11H_2O$, krystallisirt in dünnen, vierseitigen, seidenglänzenden Blättern aus, die in Wasser äusserst schwer löslich sind. 1 Theil (wasserfreies) Salz wird von etwa 1900 Theilen Wasser bei gewöhnlicher Zimmertemperatur gelöst. Der Krystallwassergehalt entweicht schon im Exsiccator.

	Gefunden	Berechnet für $2(C_{12}H_{12}NO_4)_2Ba + 11H_2O$
Ba	19.49	19.46 pCt.
H ₂ O	13.99—13.66	14.06 »

Das Calciumsalz, $[C_{12}H_{12}NO_4]_2Ca + 3H_2O$, scheidet sich als eine Haut ab, wenn eine Lösung in der Wärme verdampft wird. Es ist in Wasser äusserst schwer löslich. Das Krystallwasser entweicht zum grössten Theil schon im Exsiccator.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{12}H_{12}NO_4)_2Ca + 3H_2O$
H ₂ O	10.19	9.61 pCt.
		für $(C_{12}H_{12}NO_4)_2Ca$
Ca	7.79	7.87 pCt.

Die Silber-, Blei- und Zinksalze sind weisse, voluminöse, nahezu unlösliche Niederschläge. Das Kupfersalz ist blaugrün.

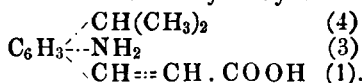


lässt sich leicht durch Sättigung der alkoholischen Lösung mit Chlor-

wasserstoff darstellen. Er krystallisirt aus Alkohol in farblosen, durchsichtigen, glänzenden, rhombischen Tafeln, welche bei 58 — 59° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
C	63.31	63.88 pCt.
H	6.33	6.46 »

Metaamidocumenylacrylsäure,



5 g reine Nitrocumenylacrylsäure werden mit etwa 250 g Wasser übergossen und dazu überschüssige Ammoniakflüssigkeit hinzugefügt. Nachdem die Säure in Lösung gegangen ist, wird eine Auflösung von 39 g krystallisirtem Ferrosulfat nach und nach unter Schütteln eingegossen. Nach Erwärmen im Wasserbade filtrirt man von dem Eisenniederschlag ab und übersättigt mit Essigsäure. Ist die Lösung nicht zu sehr verdünnt worden, so fällt die gebildete Amidosäure sofort in kurzen, dicken, sechseckigen Prismen aus, die zur weiteren Verarbeitung genügend rein sind. In der Mutterlauge befindet sich allerdings noch ein Quantum Säure gelöst, das durch Ausziehen mit Aether wiedergewonnen werden kann. Die Ausbeute ist gut. Aus 15 g Nitrosäure erhielt ich 11.5 g ausgefällte und 0.6 g mit Aether aus der Mutterlauge extrahirte Amidosäure, während die berechnete Menge 13 g betrug. Für weitere Reinigung eignet sich als Lösungsmittel nur Aether, worin die Säure allerdings sehr schwer löslich ist.

Die Metaamidocumenylacrylsäure krystallisirt aus Aether in schönen, farblosen, durchsichtigen, glänzenden, sechseckigen Tafeln aus, die bei 165° C. schmelzen. Sie ist in Benzol und Aether sehr schwer löslich. In siedendem Alkohol löst sie sich ziemlich leicht, wird aber daraus äusserst langsam abgeschieden, und zwar zufolge theilweiser Verharzung unreiner als vorher. Eine Lösung der Säure in concentrirter Schwefelsäure wird bei gelinder Erwärmung fuchsinroth gefärbt.

	Gefunden	Berechnet
C ₁₂	70.15	70.24 pCt.
H ₁₅	7.07	7.32 »
N	7.01	6.83 »
O ₂	—	15.61 »
		<hr/> 100.00 pCt.

Die Salze mit Basen krystallisiren im Allgemeinen schlecht. Das Kaliumsalz ist in Wasser ungemein leicht löslich. Das Baryumsalz scheidet sich als eine Haut ab, wenn eine in der Wärme gesättigte Lösung abgekühlt oder weiter abgedampft wird. Das Ammoniumsalz krystallisirt in farblosen, glänzenden Rhomboëdern.

Das Hydrochlorat, $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_2 \cdot \text{COOH} \\ \text{NH}_3\text{Cl} \end{smallmatrix}$, ist in kaltem Wasser sehr schwer, in warmem auch ziemlich schwer löslich. Es krystallisirt aus einer sich abkühlenden Lösung in farblosen, stark glasglänzenden, platten Nadeln mit zugespitzten Enden. Es ist wasserfrei.

	Gefunden	Berechnet
Cl	14.67	14.70 pCt.

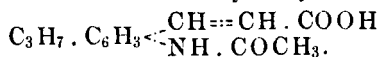
Das Chloroplatinat, $[\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_2 \cdot \text{N H}_3\text{Cl}]_2 \text{Pt Cl}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$, scheidet sich in gelben, in Wasser schwerlöslichen Prismen oder platten Nadeln ab, wenn eine warme, mit Salzsäure versetzte Lösung des Hydrochlorats in eine warme Platinchloridlösung eingegossen wird. Die Krystalle enthalten 2 Moleküle Wasser, welche bei 110° entweichen.

	Gefunden	Berechnet für $[\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N O}_2\text{Cl}]_2 \text{Pt Cl}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$
Pt	22.39	22.73 pCt.
H ₂ O	—	7.21 „

Das Sulfat, $[\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_2 \cdot \text{N H}_2]_2 \text{H}_2\text{SO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$. Die Amidosäure wurde in einem grossen Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure in der Hitze gelöst und die Lösung abgekühlt. Es schieden sich dann zu Ballen vereinigte Blätter ab, welche in Wasser schwer löslich sind. Auffallender Weise war das Salz neutral, wie aus der Analyse hervorgeht. Das Salz enthält $2\frac{1}{2}$ Moleküle Wasser, die beim Erhitzen auf 140° weggehen.

	Gefunden	Berechnet für $[\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N O}_2]_2 \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$
SO ₃	14.59	14.47 pCt.
H ₂ O	8.23	8.14 „

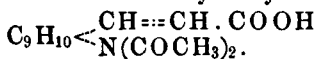
Metaacetamidocumenylacrylsäure.



Reine Amidosäure wird mit der berechneten Menge ($\frac{1}{2}$ Theil) Essigsäureanhydrid zusammengerieben. Nach kurzer Zeit tritt starke Wärmeentwicklung ein und die Masse erstarrt schnell zu einem harten, spröden Körper. Beim langsamen Krystallisiren aus kochendem Alkohol scheidet sich die Verbindung in schönen, langen Nadeln ab, die ausgepresst einen schönen Seidenglanz besitzen. Der Körper zeigt einen constanten, scharfen Schmelzpunkt bei 240° . Er ist in Alkohol schwer löslich.

	Gefunden	Berechnet
C ₁₄	68.11	68.02 pCt.
H ₁₇	7.16	6.88 „
N	6.04	5.67 „
O ₃	—	19.43 „

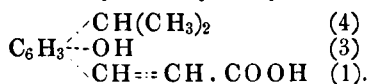
Diacetamidocumenylacrylsäure,



Wenn die Amidosäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid kurze Zeit gekocht wird, so geht das Reactionsproduct leicht in Lösung, verhält sich aber auf andere Weise und besitzt auch eine andere Zusammensetzung als die eben beschriebene Acetylverbindung. Die Reaktionsmasse wurde in offener Schale verdampft und der Rückstand darauf vielfach nach jedesmaligem Zusatze von Alkohol zur Trockne abgetrieben. Schliesslich bleibt ein Oel zurück, das beim Abkühlen sehr schwerflüssig wird, auf keine Weise aber zum Erstarren gebracht werden kann. Wird es mit Alkohol gemischt, so löst es sich leicht, bleibt aber beim Verdunsten des Lösungsmittels wieder als Oel zurück. In Benzol löst es sich leicht, in Ligroin gar nicht. Wird eine Benzollösung mit Ligroin versetzt, so scheidet sich der Körper wieder als Oel ab. Nach einwöchentlichem Stehen in der Kälte war er unverändert. Als das Oel dann in Kalilauge gelöst wurde, bewirkte Essigsäure keine Fällung, Salzsäure aber schlug sofort einen rein weissen, festen Körper nieder, welcher nunmehr selbst in kochendem Alkohol sehr schwer löslich war. Dieser krystallisirte leicht daraus in kleinen, mikroskopischen Nadeln, die constant bei 236° schmolzen.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NO}_4$
C	66.70	66.44 pCt.
H	6.93	6.57 »

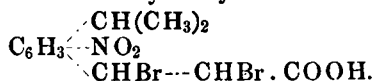
Metaoxycumenylacrylsäure,



Die *m*-Amidocumenylacrylsäure wurde in sehr verdünnter Natronlauge gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge Kaliumnitrit versetzt. Nach Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure wird erwärmt, bis die lebhaft Stickstoffentwicklung beendet ist. Der unterdessen abgeschiedene krystallinische Körper wird zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisirt.

Die Verbindung wird beim Erkalten einer alkoholischen Lösung in farblosen, concentrisch gruppirten, platten Nadeln oder Blättern erhalten. Sie löst sich leicht in Alkohol, jedoch beträchtlich schwerer als die entsprechende Orthoverbindung. In Wasser ist sie nahezu unlöslich. Die Säure schmilzt bei 205—206°. Die Kohlenstoffbestimmung ergab 69.80 pCt. Kohlenstoff (berechnet 69.90 pCt.).

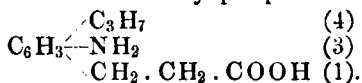
Metanitrocumenylacrylsäuredibromid,



Das Bromid, erhalten durch die Einwirkung von freiem Brom auf feste Nitrosäure, krystallisirt aus einer warmen Benzollösung in farblosen, dünnen, rhomboïdalen Tafeln, die bei 183—184° schmelzen. Die Verbindung wird selbst von kochendem Benzol ziemlich schwer aufgenommen.

	Gefunden	Berechnet
C ₁₂	35.72	36.46 pCt.
H ₁₃	3.55	3.29 „
N	—	3.54 „
Br ₂	40.40—40.63	40.51 „
O ₄	—	16.20 „
		<hr/> 100.00 pCt.

Metaamidocumenylpropionsäure,

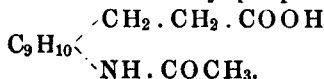


Die *m*-Amidocumenylacrylsäure wurde in verdünnter Natronlauge gelöst und mit Natriumamalgam behandelt. Nach beendeter Einwirkung wurde die Lösung filtrirt und mit Essigsäure angesäuert. Die dabei erhaltene ölige Emulsion erstarrte bald zu kleinen, glänzenden, prismatischen Krystallen, die aus Aether umkrystallisirt wurden.

Die Verbindung löst sich leicht in Aether, schwer in Wasser. Aus jenem Lösungsmittel wird sie langsam in langen, rectangulären, an den Enden zugespitzten Tafeln abgeschieden. Der Schmelzpunkt liegt bei 103—105° C.

	Gefunden	Berechnet
C ₁₂	69.22	69.57 pCt.
H ₁₇	8.59	8.21 „
N	7.08	6.76 „
O ₂	—	15.46 „
		<hr/> 100.00 pCt.

Metaacetamidocumenylpropionsäure,



Die Amidocumenylpropionsäure wird mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid verrieben und das erstarrte Product aus Alkohol umkrystallisirt. Die Acetylverbindung scheidet sich hierbei langsam in kleinen, glänzenden, kurzen Prismen aus, die constant bei 168° schmelzen und in Alkohol leicht löslich sind.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{19}NO_3$
C	67.78	67.47 pCt.
H	7.77	7.63 »

Was die Propylgruppe der obigen Verbindungen anlangt, so ist es nicht zu bezweifeln, dass die Metanitr-, Amido- und Oxycumenylacrylsäuren wirkliche Cumenylverbindungen sind, d. h. Isopropyl enthalten. Dass die Erhitzung des Aldehyds mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat nicht im Stande ist, eine Umlagerung von Isopropyl zu normalem Propyl zu bewirken, erhellt daraus, dass Cuminol bei dieser Behandlung nur die Cumenylacrylsäure ergibt (siehe voriges Heft). Alle Reactionen, wodurch die fraglichen Verbindungen entstanden sind, verlaufen auch ganz glatt ohne jede Bildung von Nebenproducten. Was die sog. Metaamidocumenylpropionsäure (resp. deren Acetyl-derivat) aber anbetrifft, so ist es a priori nicht ebenso sicher, dass nicht hier eine Atomverschiebung eingetreten sein könne, obwohl die Bildung auch hier ganz glatt vor sich geht. Es ist nämlich noch nicht ermittelt worden, welchen Einfluss ein Propionsäurerest, $---CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, auf eine in der Parastellung vorhandene Propylgruppe ausüben kann. Ich bin mit einer Untersuchung in dieser Richtung beschäftigt und hoffe bald darüber berichten zu können. Indessen habe ich diese Verbindung oben mit »Cumenyl« und somit als ein Isopropylderivat bezeichnet, weil diese Auffassung mir wahrscheinlicher scheint und eine andere vor der Hand jeder thatsächlichen Stütze entbehrt.

Upsala, Februar 1886. Universitätslaboratorium.

95. Victor Meyer: Nachtrag zu dem Aufsatz über Trockenapparate¹⁾.

(Eingegangen am 23. Februar.)

Veranlasst durch an mich gerichtete Anfragen, erlaube ich mir, Folgendes mitzutheilen:

1. Um in den Tiegeltrocknern die von mir angegebenen Temperaturen genau und unveränderlich zu erhalten, ist es nothwendig, die Heizflüssigkeiten völlig rein anzuwenden. Mischungen verschieden siedender Flüssigkeiten geben Temperaturen, die mit der Grösse der Erhitzungsflamme schwanken.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2999.